

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	魏 紹禹
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1・2 項該当		
論文題目			
<p style="text-align: center;">Nanoparticles Generated by Pulsed Laser Ablation in High-pressure Fluid: Static and Dynamic Spectroscopic Measurements</p> <p style="text-align: center;">(高圧流体中でのパルスレーザーアブレーションによるナノ粒子生成: 静的・動的分光測定)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	齋藤 健一(自然科学研究支援開発センター)	
審査委員	教 授	江幡 孝之	
審査委員	教 授	山崎 勝義	
〔論文審査の要旨〕			
<p>魏 紹禹氏は、主査の研究グループにおいて、博士課程前期・後期の 5 年間、上記論文題目の研究を行った。最初の期間において、高圧流体中におけるナノ粒子生成のメカニズム解明のための装置を作製し、金ナノ粒子の生成メカニズムを研究した。その後、超臨界流体中でのパルスレーザーアブレーションにより白色発光する Si ナノ粒子を作製し、その発光メカニズムについても検討した。それぞれの成果は、科学装置製作の権威である <i>Review of Scientific Instruments</i> と、物理化学(物質・材料分野)の権威である <i>The Journal of Physical Chemistry C</i> の学術誌に、ともに第一著者として執筆し、掲載された。以下、それぞれの研究の要旨を簡潔に記す。</p>			
<p>「高圧流体中でのナノ粒子生成観測のための装置開発と金ナノ粒子の生成メカニズム」</p> <p>超臨界流体中でのパルスレーザーアブレーション法によるナノ粒子生成のメカニズムを解明するために、<i>in situ</i> 測定(その場観測)が可能となる実験装置を開発した。本装置は 4 つの装置(高圧サンプルセル、ナノ秒過渡吸収スペクトル測定装置、紫外可視吸収スペクトル測定装置、動的光散乱装置)から構成されているシステムである。高圧サンプルセルは、CAD を用いてデザインを行った。特に、フランジ、窓、ねじなどの安全性と耐圧性を考慮して設計・開発を行った。その結果、圧力・温度の高い安定性と 4 つの光学窓により各種分光測定が可能な高性能セルを開発することに成功した。ナノ秒過渡吸収スペクトル測定装置は、レーザー照射直後に生成するナノ秒の時間領域からミリ秒における時間領域までの粒子の吸収スペクトルを、200 気圧の高圧流体においても観測できるシステムとなった。紫外可視吸収スペクトル装置では、生成したナノ粒子を秒～時間の領域で追跡できる装置となった。動的光散乱装置では、高圧流体中に生成したナノ粒子のサイズ分布の時間変化を、秒～時間の領域で観測できようになった。以上の 4 つの各装置を組み合わせ、高圧中での光照射により生成したナノ粒子の動的過程を、ナノ秒～数時間のタイムスケールで追跡可能となった。なお、超臨界流体中でのナノ粒子生成をその場観測可能な装置は、世界で本研究が初となる。</p>			

開発した装置を用い、超臨界流体中での金ナノ粒子生成を時間分解追跡を行った。得られた動的過程と、別途得られた静的測定の結果と併せ、以下が明らかとなった。1) レーザーを照射後 300 ナノ秒の時間においてサブマイクロメートルの金ナノ粒子が生成、2) 1-10 マイクロ秒で数 10 ナノメートルの微小球に断片化、3) 分のタイムスケールで金ナノ球が凝集し、ネットワーク構造・ネックレス構造が形成される。また、生成した金ナノ粒子は、その後の後任の研究により、巨大な近接場を発生することが、ラマン分光測定、蛍光強度測定で観測され、その後の研究も大いに発展している。

#### 「白色発光する Si ナノ粒子の生成とその発光メカニズム」

超臨界二酸化炭素中に設置された単結晶 Si にナノ秒パルスレーザーを照射し、直径が 5 nm 程の Si ナノ粒子が生成した。Si ナノ粒子のフォトルミネッセンススペクトル (PL) 測定により、380-650 nm の広範な波長範囲での発光が観測された。また、蛍光顕微測定により、白色発光する画像の撮影にも成功した。その他、PL スペクトルのエージング効果、PL スペクトルの励起波長依存性、ならびにガウス関数を用いたスペクトルの成分解析より、赤い波長領域での発光は Si ナノ粒子のバンド間遷移による発光、緑・青発光は Si ナノ粒子中のダイングリングボンドが酸素原子によりキャップされて生成した発光中心からの発光と帰属された。これらの三原色発光が混ざり、連続的な白色発光が得られることが明らかとなった。その他の成果として、超臨界流体の熱物性を活用し、発光色の異なる Si ナノ粒子を造り分けることができた。すなわち、アブレーションで生成した熱い Si ナノ粒子の冷却速度を超臨界流体の熱力学状態で調節し、粒子中の欠陥密度を制御することで、発光色をコントロールできた。以上の成果は、その後も後継者が継続発展している。現在では、Si ナノ粒子と導電性高分子を組み合わせることにより、Si ナノ粒子層を発光層とする有機・無機ハイブリッド LED の開発に発展した。この LED は、溶液プロセス (塗って作る) での作製が可能である。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士 (理学) の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- 1) In situ Multipurpose Time-resolved Spectrometer for Monitoring Nanoparticle Generation in a High-pressure Fluid.

S. Wei and K. Saitow

*Review of Scientific Instruments* **83**, 073110(8page) (2012).

- 2) White-Light-Emitting Silicon Nanocrystal Generated by Pulsed Laser Ablation in supercritical Fluid: Investigation of Spectral Components as a Function of Excitation Wavelengths and Aging Time

S. Wei, T. Yamamura, D. Kajiya, and K. Saitow

*The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 3928-3934 (2012).